

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

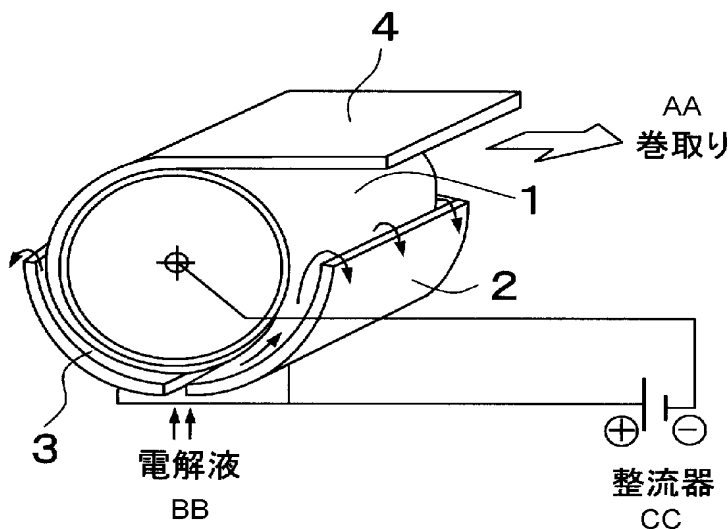
(10) 国際公開番号
WO 2006/080148 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 3/38 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
C25D 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022662
- (22) 国際出願日: 2005年12月9日 (09.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-016760 2005年1月25日 (25.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉱金属株式会社 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土田 克之
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

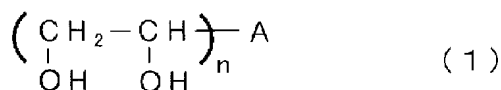
[続葉有]

(54) Title: COPPER ELECTROLYSIS SOLUTION CONTAINING COMPOUND HAVING SPECIFIC SKELETON AS ADDITIVE, AND ELECTROLYTIC COPPER FOIL PRODUCED THEREFROM

(54) 発明の名称: 特定骨格を有する化合物を添加剤として含む銅電解液並びにそれにより製造される電解銅箔



AA... WINDING
BB... ELECTROLYSIS SOLUTION
CC... RECTIFIER



(57) Abstract: This invention provides a low profile electrolytic copper foil having a small surface roughness on the rough surface side (side remote from gloss surface) in the production of an electrolytic copper foil using a cathode drum, particularly an electrolytic copper foil which can realize fine patterning and has excellent elongation and tensile strength. There is also provided a copper electrolysis solution which can realize even copper plating on a two-layer flexible substrate without pinholes. The copper electrolysis solution contains, as an additive, a compound having a specific skeleton represented by general formula (1) produced by an addition reaction of a compound having one or more epoxy groups per molecule with water. (1) wherein A represents an epoxy compound residue; and n is an integer of 1 or more.

[続葉有]

WO 2006/080148 A1



LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

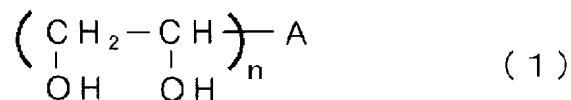
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側(光沢面の反対側)の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得ること、特にファインパターン化が可能であり、さらに伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることを課題とする。また2層フレキシブル基板に均一にピンホールなく銅めっき可能な銅電解液を得ることを課題とする。

1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で記載される特定骨格を有する化合物を添加剤として含む銅電解液。



(一般式(1)中、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

明 細 書

特定骨格を有する化合物を添加剤として含む銅電解液並びにそれにより製造される電解銅箔

技術分野

[0001] 本発明は、電解銅箔および2層フレキシブル基板等のプリント配線板の製造に用いる銅電解液、特にファインパターン化が可能であり、伸びと抗張力に優れた電解銅箔および2層フレキシブル基板の製造に用いる銅電解液に関する。

背景技術

[0002] 一般に、電解銅箔を製造するには、表面を研磨した回転する金属製陰極ドラムと、該陰極ドラムのほぼ下半分の位置に配置した該陰極ドラムの周囲を囲む不溶性金属アノード(陽極)を使用し、前記陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流動させるとともに、これらの間に電位を与えて陰極ドラム上に銅を電着させ、所定厚みになったところで該陰極ドラムから電着した銅を引き剥がして連続的に銅箔を製造する。

[0003] このようにして得た銅箔は一般的に生箔と言われているが、その後いくつかの表面処理を施してプリント配線板等に使用されている。

[0004] 従来の銅箔製造装置の概要を図1に示す。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽の中に、陰極ドラムが設置されている。この陰極ドラム1は電解液中に部分的(ほぼ下半分)に浸漬された状態で回転するようになっている。

[0005] この陰極ドラム1の外周下半分を取り囲むように、不溶性アノード(陽極)2が設けられている。この陰極ドラム1とアノード2の間は一定の間隙3があり、この間を電解液が流動するようになっている。図1の装置には2枚のアノード板が配置されている。

[0006] この図1では、下方から電解液が供給され、この電解液は陰極ドラム1とアノード2の間隙3を通り、アノード2の上縁から溢流し、さらにこの電解液は循環するように構成されている。陰極ドラム1とアノード2の間には整流器を介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっている。

[0007] 陰極ドラム1が回転するにつれ、電解液から電着した銅は厚みを増大し、ある厚み以上になったところで、この生箔4を剥離し、連続的に巻き取っていく。このようにして

製造された生箔は、陰極ドラム1とアノード2の間の距離、供給される電解液の流速あるいは供給する電気量により厚みを調整する。

[0008] このような電解銅箔製造装置によって製造される銅箔は、陰極ドラムと接触する面は鏡面となるが、反対側の面は凸凹のある粗面となる。通常の電解では、この粗面の凸凹が激しく、エッチング時にアンダーカットが発生し易く、ファインパターン化が困難であるという問題を有している。

[0009] 一方、最近ではプリント配線板の高密度化に伴い、回路幅の狭小化、多層化に伴いファインパターン化が可能である銅箔が要求されるようになってきた。このファインパターン化のためには、エッチング速度と均一溶解性を持つ銅箔、すなわちエッチング特性に優れた銅箔が必要である。

[0010] 他方、プリント配線板用銅箔に求められる性能は、常温における伸びだけでなく、熱応力によるクラック防止のための伸び特性、さらにはプリント配線板の寸法安定性のために高い引張り強さが求められている。

[0011] ところが、上記のような粗面の凸凹が激しい銅箔は、上記のようにファインパターン化には全く適合しないという問題を有している。このようなことから粗面のロープロファイル化が検討されている。一般に、このロープロファイル化のためには、膠やチオ尿素を電解液に多量添加することによって達成できることが知られている。

しかし、このような添加剤は、伸び率が急激に低下し、プリント配線板用銅箔としての性能を大きく低下させてしまうという問題を有している。

[0012] また、フレキシブル配線板を作製するために用いる基板として、2層フレキシブル基板が注目されている。2層フレキシブル基板は絶縁体フィルム上に接着剤を用いることなく直接銅導体層を設けたもので、基板自体の厚さを薄くすることができる上に、被着させる銅導体層の厚さも任意の厚さに調整することができるという利点を有する。このような2層フレキシブル基板を製造する場合は、絶縁体フィルム上に乾式めっき法で下地金属層を形成して、その上に電気銅めっきを行うのが一般的である。しかし、このようにして得られた下地金属層にはピンホールが多数発生し、絶縁フィルム露出部が生じ、薄膜の銅導体層を設けた場合は、ピンホールによる露出部分を埋めることができず、銅導体層表面にもピンホールが生じ、配線欠陥を生じる原因となっていた

。この問題を解決する方法として、たとえば特許文献1に、絶縁体フィルム上に下地金属層を乾式めっき法により作製し、次に下地金属層上に1次電気銅めっき被膜を形成した後、アルカリ溶液処理を施し、しかる後無電解銅めっき被膜層を被着させ、最後に2次電気銅めっき被膜層を形成する2層フレキシブル基板の製造方法が記載されている。しかしこの方法では工程が複雑となる。

特許文献1:特開平10-193505号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側(光沢面の反対側)の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得ること、特にファインパターン化が可能であり、さらに伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることを課題とする。

また、2層フレキシブル基板に均一にピンホールなく銅めっき可能な銅電解液を得ることを課題とする。

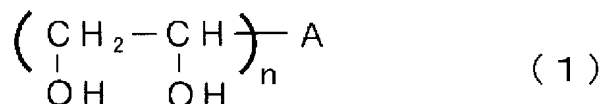
課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、ロープロファイル化が可能である最適な添加剤を電解液に添加することにより、ファインパターン化が可能であり、伸びと抗張力に優れた電解銅箔、および均一なピンホールのない銅めっきを有する2層フレキシブル基板を得ることができるとの知見を得た。
- [0015] 本発明者らはこの知見に基づいて、陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流して陰極ドラム上に銅を電着させ、電着した銅箔を該陰極ドラムから剥離して連続的に銅箔を製造する電解銅箔製造方法において、特定骨格を有する化合物を含有する銅電解液を用いて電解することにより、ファインパターン化が可能であり、伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることができることを見だし本発明に至った。また、2層フレキシブル基板の製造方法において、ニッケル、ニッケル合金、クロム、コバルト、コバルト合金、銅、銅合金からなる群から選ばれた少なくとも1種類を用いて乾式めっき法で絶縁体フィルム上に下地金属層を形成した後、特定骨格を有する化合物を含有する銅電解液を用いてめっきすることにより均一なピンホールのない銅めっき層を有する2層フレキシブル基板を得ることができることを見出した。

[0016] すなわち、本発明は以下の構成よりなる。

(1) 1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で記載される特定骨格を有する化合物を添加剤として含むことを特徴とする銅電解液。

[化1]

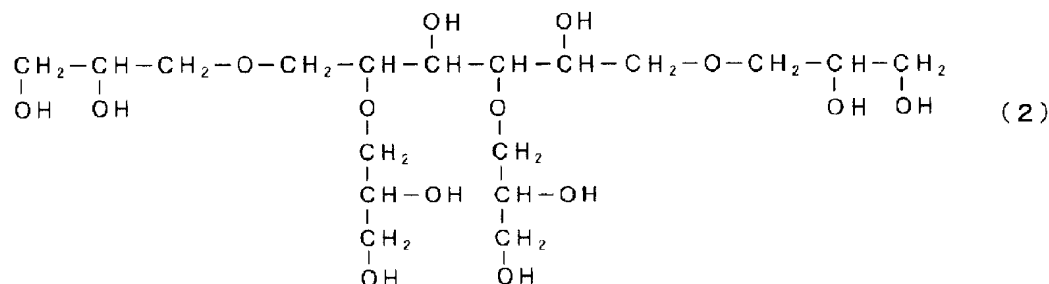


(一般式(1)中、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

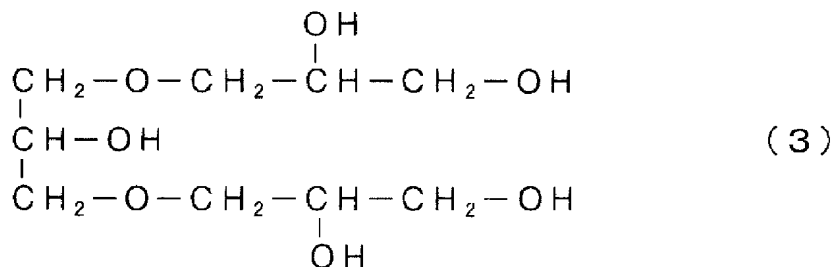
[0017] (2) 前記特定骨格を有する化合物のエポキシ化合物残基Aが、線状エーテル結合を有することを特徴とする前記(1)記載の銅電解液。

[0018] (3) 前記特定骨格を有する化合物が下記化学式(2)～(9)で表される化合物のいずれかを含有することを特徴とする前記(1)又は(2)記載の銅電解液。

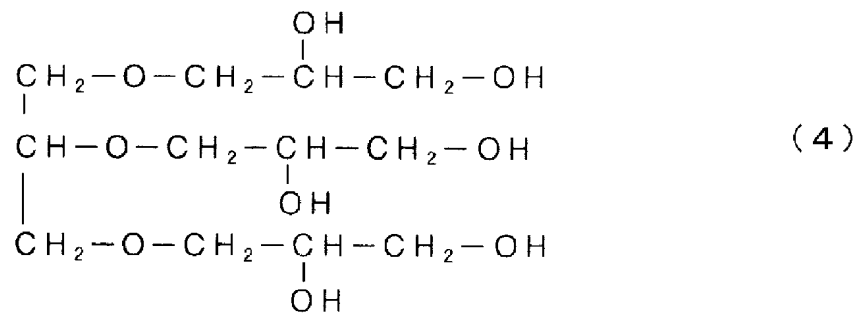
[化2]



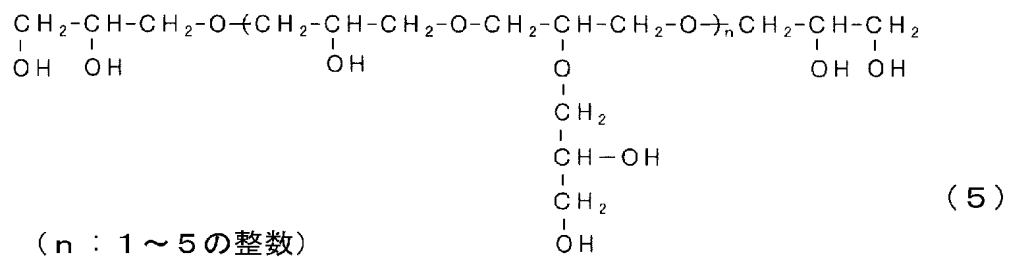
[0019] [化3]



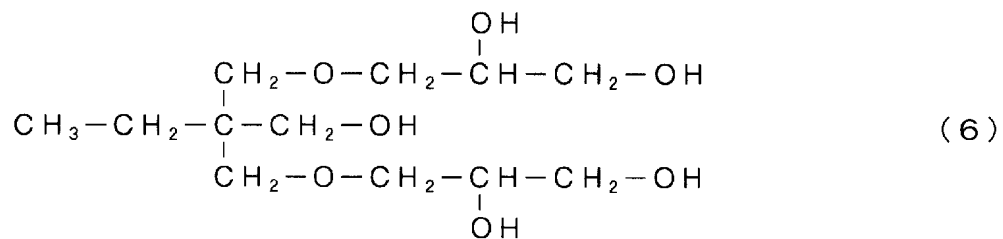
[0020] [化4]



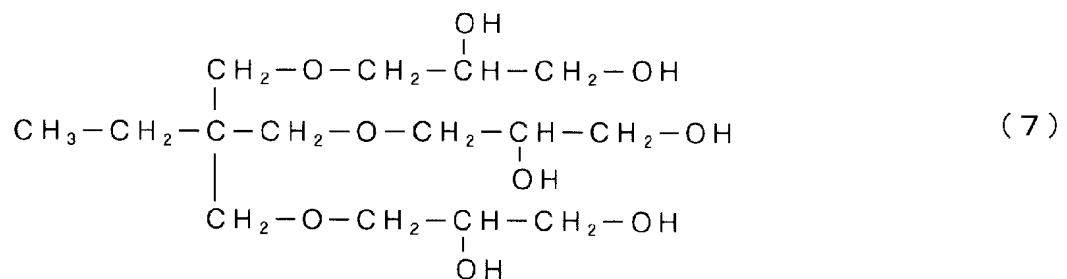
[0021] [化5]



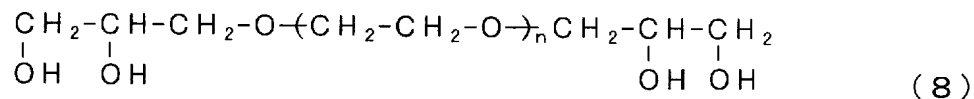
[0022] [化6]



[0023] [化7]

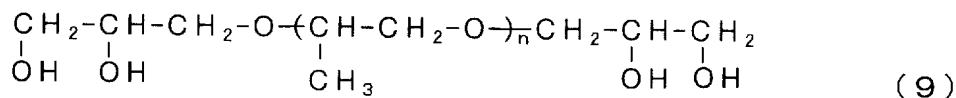


[0024] [化8]



(n : 1 ~ 22 の整数)

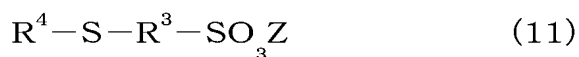
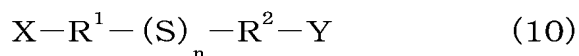
[0025] [化9]



(n : 1 ~ 3 の整数)

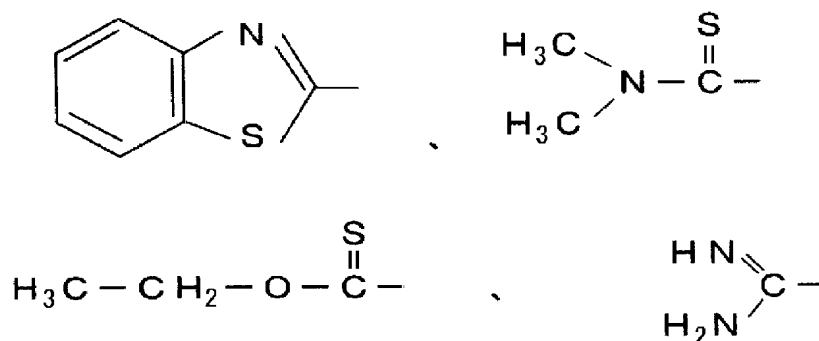
[0026] (4) 前記銅電解液が有機硫黄化合物を含有することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか一項に記載の銅電解液。

[0027] (5) 前記有機硫黄化合物が下記一般式(10)又は(11)で表される化合物であることを特徴とする前記(4)記載の銅電解液。



(一般式(10)、(11)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数1~8のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、

[化10]



からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、Zは水素、またはアルカ

リ金属であり、nは2または3である。)

[0028] (6)前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されることを特徴とする電解銅箔。

(7)前記(6)記載の電解銅箔を用いてなることを特徴とする銅張積層板。

(8)前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されることを特徴とするプリント配線板。

(9)前記(8)記載のプリント配線板が2層フレキシブル基板であることを特徴とするプリント配線板。

発明の効果

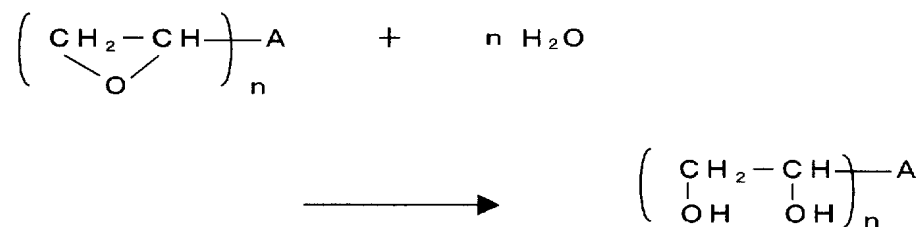
[0029] 本発明の特定骨格を有する化合物、更には有機硫黄化合物を添加した銅電解液は、得られる電解銅箔および2層フレキシブル基板のロープロファイル化に極めて有効であり、銅箔ではまた伸び特性を有効に維持でき、さらには高い引張り強さも同様に得られるという優れた特性が確認できる。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明においては、電解液中に、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる上記一般式(1)で表される特定骨格を有する化合物を含むことが重要である。

上記一般式(1)で表される特定骨格を有する化合物は、下記反応式で表される付加反応により合成される。すなわち、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と水を混合し、50～100℃で10分～48時間程度反応させることにより製造することができる。

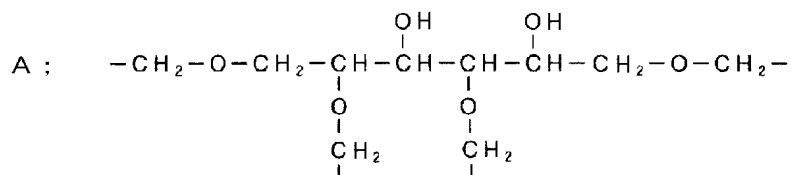
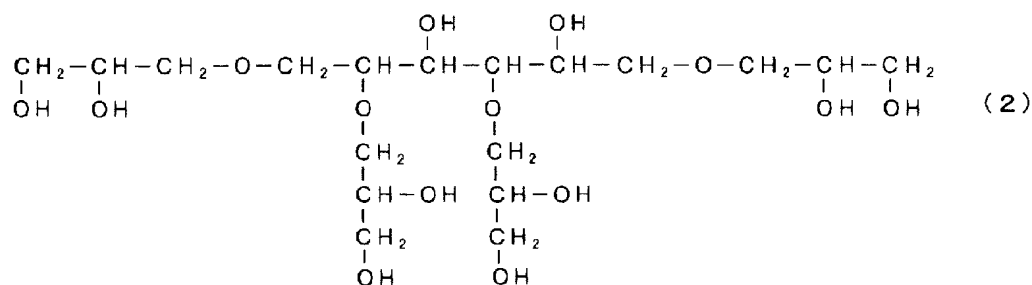
[0031] [化11]



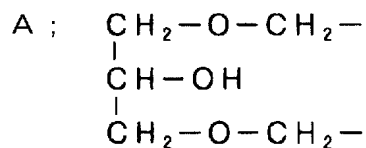
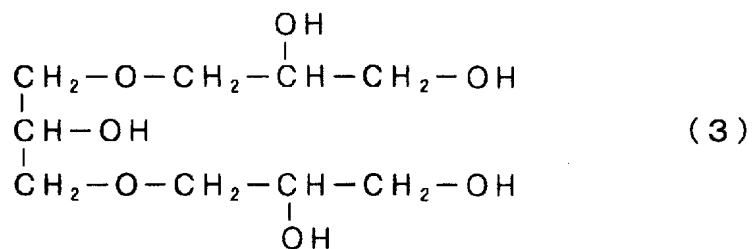
(上記式中、Aはエポキシ残基を、nは1以上の整数を表す。)

[0032] 特定骨格を有する化合物としては、エポキシ化合物残基Aに線状エーテル結合を有する化合物が好ましい。エポキシ化合物残基Aが線状エーテル結合を有する化合物としては、下記式(2)～(9)の構造式を持つ化合物が好ましく、式(2)～(9)におけるエポキシ化合物残基Aは以下のとおりである。

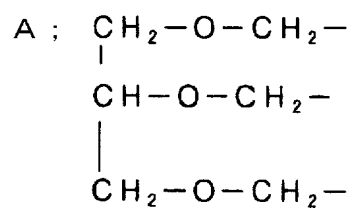
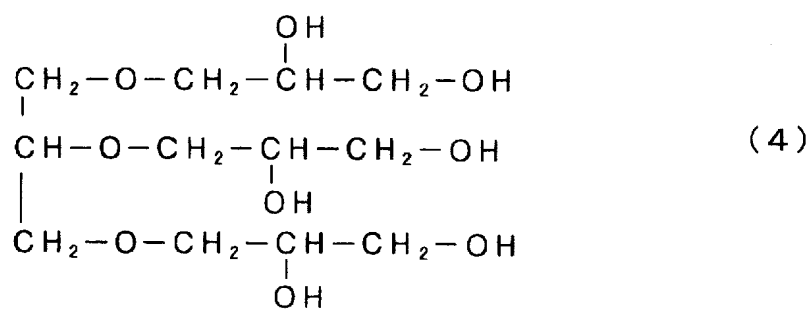
[0033] [化12]



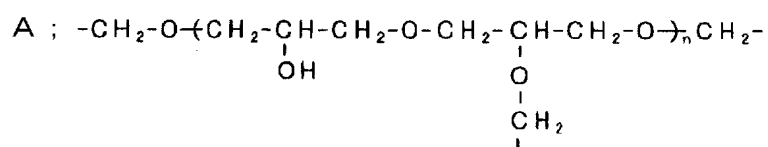
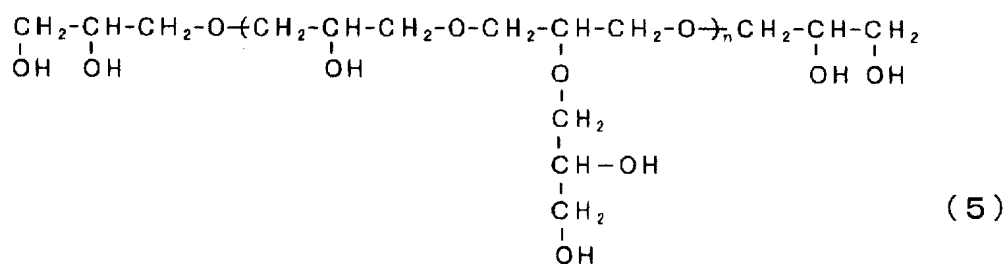
[0034] [1113]



[0035] [化14]

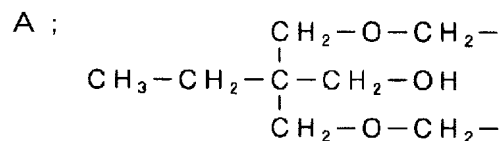
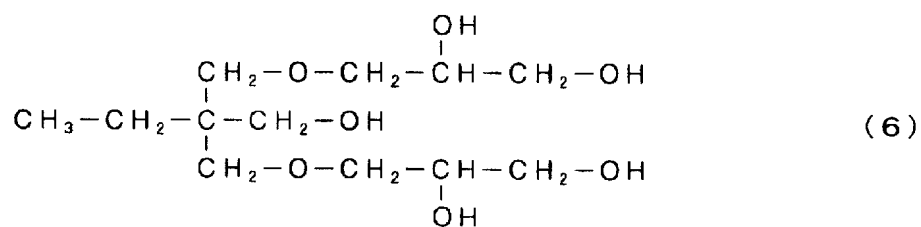


[0036] [化15]

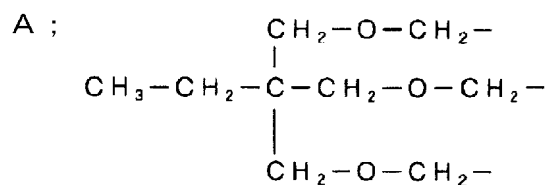
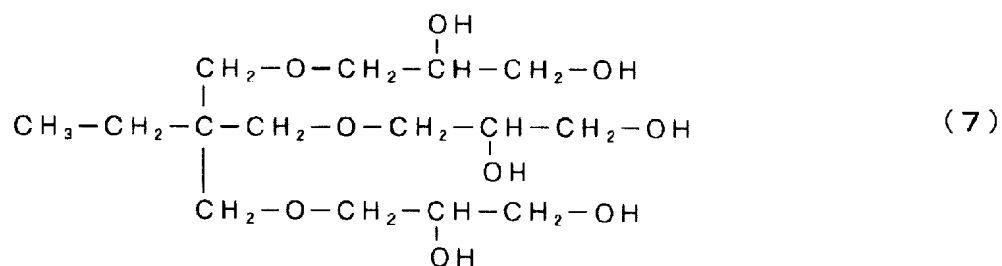


(n : 1 ~ 5 の整数)

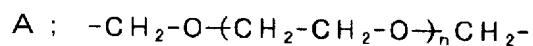
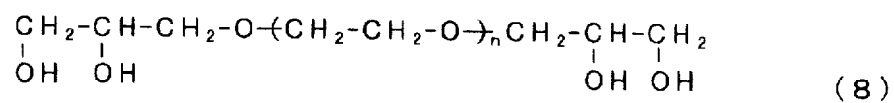
[0037] [化16]



[0038] [化17]

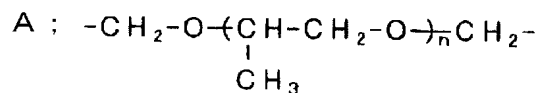
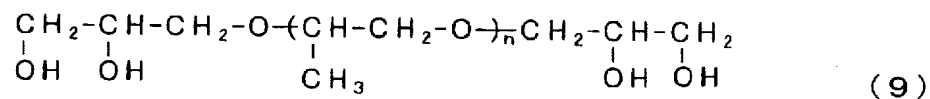


[0039] [化18]



(n : 1 ~ 22 の整数)

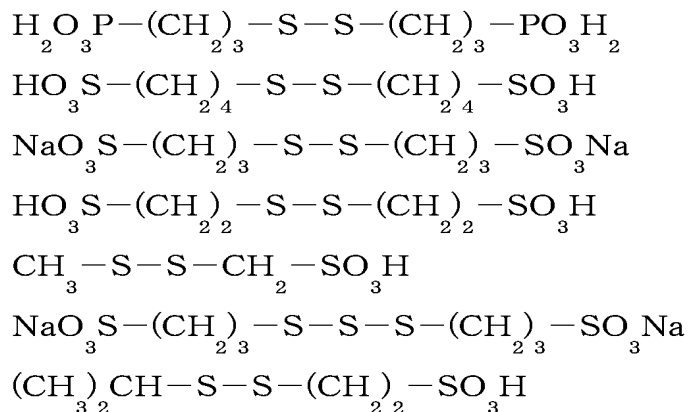
[0040] [化19]



(n : 1 ~ 3の整数)

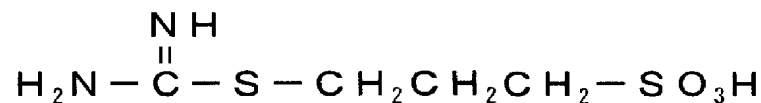
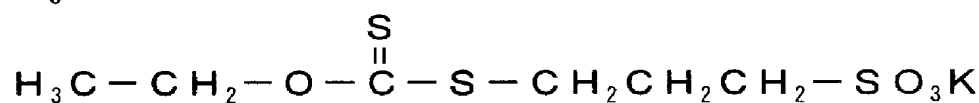
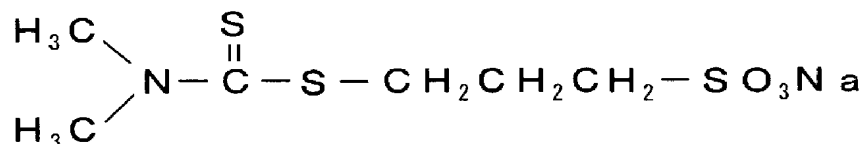
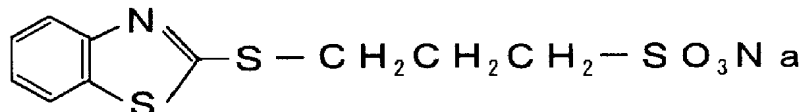
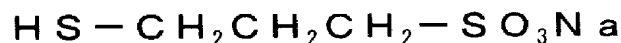
[0041] また、上記銅電解液にさらに有機硫黄化合物を添加することが好ましい。有機硫黄化合物は上記一般式(10)又は(11)の構造式を持つ化合物であることが好ましい。

上記一般式(10)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。



[0042] また、上記一般式(11)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。

[化20]



[0043] 銅電解液中の上記特定骨格を有する化合物と有機硫黄化合物の比は重量比で1:50～100:1が好ましく、さらに好ましくは1:10～50:1である。特定骨格を有する化合物の銅電解液中の濃度は1～1000ppmが好ましく、さらに好ましくは1～200ppmである。

[0044] 本発明の銅電解液は、添加剤として上記特定骨格を有する化合物及び有機硫黄化合物を含む他は、通常酸性銅電解液に用いるものを使用することができ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル化合物、ポリエチレンジアミン、フェナジン染料、膠、セルロース等の公知の添加剤を添加してもよい。

[0045] また、めっき条件としては、銅箔を製造する際は、めっき温度50～65℃、電流密度40～150A/dm²が好ましく、2層フレキシブル基板に用いる場合は、めっき温度25～60℃、電流密度1～50A/cm²が好ましい。

本発明の電解銅箔を積層して得られる銅張積層板は、伸びと抗張力に優れた銅張積層板となる。

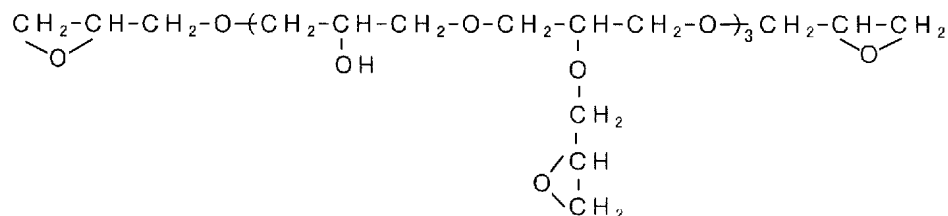
実施例

[0046] 以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

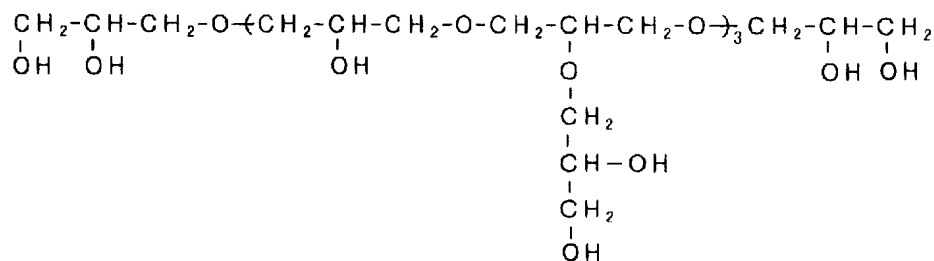
特定骨格を有する化合物の合成例1

下記化学式で表されるエポキシ化合物(ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-521) 10.0g(エポキシ基0.0544mol)と純水40.0gを三口フラスコに投入し、ドライアイス-メタノールを冷却媒体とする冷却管を使用して、85℃で24時間反応を行い、以下の化合物(上記(5)式(n=3)の化合物)を得た。

[0047] [化21]



[0048] [化22]



[0049] 得られた化合物の ^{13}C -NMRスペクトルを図2に示す。また、比較として原料のエポキシ樹脂(ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-521)の ^{13}C -NMRスペクトルを図3に示す。図2、図3より得られた化合物はエポキシ基による52ppmと45ppmのピークが消失し、開裂していることが確認された。

[0050] 特定骨格を有する化合物の合成例2～6

特定骨格を有する化合物の合成例1で用いたエポキシ樹脂、ナガセ化成工業(株)製デナコールEX-521の代わりに、以下の化合物を用いた以外は合成例1と同様に以下の特有骨格を有する化合物を合成した。

合成例2: 上記(5)式(n=1)の化合物

(原料のエポキシ樹脂: ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-421)

合成例3: 上記(2)式の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-614B)

合成例4:上記(8)式($n \div 13$)の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-841)

合成例5:上記(3)、(4)式の化合物の混合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-313)

合成例6:上記(9)式($n \div 3$)の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-920)

[0051] 実施例1～13及び比較例1～2

図1に示すような電解銅箔製造装置を使用して、電流密度 $90\text{A}/\text{dm}^2$ で、 $35\mu\text{m}$ の電解銅箔を製造した。電解液組成は次の通りであり、添加剤の添加量は表1記載の通りである。

Cu: 90g/L

H_2SO_4 : 80g/L

Cl: 60ppm

液温: 55～57℃

添加剤A:ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド2ナトリウム

(RASCHIG社製 SPS)

添加剤B:3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩

(RASCHIG社製 MPS)

添加剤C:上記合成例で得られた特定骨格を有する化合物

C1:合成例1の化合物

C2:合成例2の化合物

C3:合成例3の化合物

C4:合成例4の化合物

C5:合成例5の化合物

C6:合成例6の化合物

得られた電解銅箔の表面粗さ $R_z(\mu\text{m})$ をJIS B 0601に準じて、常温伸び(%), 常温抗張力(kgf/mm^2)をIPC-TM650に準じて測定した。結果を表1に示す。

[0052] [表1]

	添加剤 A (ppm)	添加剤 B (ppm)	添加剤C (ppm)						R _z (μ m)	常温 伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm ²)
			C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6			
実施例 1	50	0	50	0	0	0	0	0	1.70	6.20	58.1
実施例 2	50	0	0	50	0	0	0	0	1.68	5.40	55.5
実施例 3	50	0	0	0	50	0	0	0	1.55	6.11	59.2
実施例 4	50	0	0	0	0	50	0	0	1.72	5.50	62.0
実施例 5	50	0	0	0	0	0	50	0	1.85	5.20	52.0
実施例 6	50	0	0	0	0	0	0	50	1.95	6.03	58.6
実施例 7	0	50	50	0	0	0	0	0	1.68	6.10	57.5
実施例 8	0	50	0	50	0	0	0	0	1.65	5.52	55.5
実施例 9	0	50	0	0	50	0	0	0	1.58	6.10	61.0
実施例 10	0	50	0	0	0	50	0	0	1.90	5.35	62.5
実施例 11	0	50	0	0	0	0	50	0	1.80	5.25	51.5
実施例 12	0	50	0	0	0	0	0	50	1.92	6.13	59.2
実施例 13	0	0	50	0	0	0	0	0	2.20	5.10	72.0
比較例 1	0	0	0	0	0	0	0	0	5.80	8.90	37.9
比較例 2	100	0	0	0	0	0	0	0	5.30	0.21	10.3

[0053] 上記表1に示す通り、特定骨格を有する化合物を添加した実施例1～13については表面粗さR_zが1.55～2.20 μ mの範囲にあり、常温伸び5.10～6.20%、常温抗張力51.5～72.0kgf/mm²となった。このように著しいロープロファイル化が達成できているにも関わらず、常温伸び、常温抗張力がいずれも本発明の特定骨格を有する化合物を添加しない比較例1と同様又はそれ以上の優れた特性を示している。これらに対し、本発明の特定骨格を有する化合物を添加しない比較例1及び比較例2ではロープロファイル化は達成できていない。

[0054] 実施例14～19及び比較例3～4

以下のめっき条件でポリイミドフィルムに電気めっきを行い、約9 μ mの銅被膜を作製した。添加剤の添加量は表2記載の通りである。

液容量： 約800ml

アノード：鉛電極

カソード：ポリイミドフィルムを巻きつけた回転電極

ポリイミドフィルム：37.5 μ m厚のカプトンE(デュポン製)上にNiCrを

10nm + Cuを2000 Åスパッタ成膜したもの。

めっき温度：50℃

電流時間:1220As

電流密度:5→10→20→30A/dm²と変化

流速: 190r. p. m.

Cu: 70g/L

H₂SO₄:60g/L

Cl: 75ppm

添加剤A:ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド2ナトリウム

(RASCHIG社製 SPS)

添加剤C:上記合成例で得られた特定骨格を有する化合物

C1:合成例1の化合物

C2:合成例2の化合物

C3:合成例3の化合物

C4:合成例4の化合物

C5:合成例5の化合物

C6:合成例6の化合物

[0055] 得られた2層フレキシブル基板の表面粗さRz(μ m)(十点平均粗さ)、及び表面粗さRa(μ m)(算術平均粗さ)をJIS B 0601に準じて測定した。また、めっき表面に欠陥が見られるかどうか、光学顕微鏡およびSEMにより観察した。結果を表2に示す。

[0056] [表2]

	添加剤A (ppm)	添加剤C(ppm)						Rz (μ m)	欠陥	性状	Ra (μ m)
		C1	C2	C3	C4	C5	C6				
実施例14	50	50	0	0	0	0	0	1.78	無	半光沢	0.19
実施例15	50	0	50	0	0	0	0	1.69	無	半光沢	0.17
実施例16	50	0	0	50	0	0	0	2.18	無	半光沢	0.31
実施例17	50	0	0	0	50	0	0	1.73	無	半光沢	0.19
実施例18	50	0	0	0	0	50	0	1.80	無	半光沢	0.20
実施例19	50	0	0	0	0	0	50	1.63	無	半光沢	0.15
比較例3	50	0	0	0	0	0	0	6.63	有	無光沢	1.02
比較例4	0	0	0	0	0	0	0	7.32	有	無光沢	1.10

[0057] 上記表2に示す通り、本発明の特定骨格を有する化合物を添加した実施例14～1

9については、半光沢を示し、表面粗さRzが $1.63 \sim 2.18 \mu\text{m}$ 、Raが $0.15 \sim 0.31 \mu\text{m}$ の範囲にあり、欠陥が見られないことによりファインパターン化に適したものと考えられる。

図面の簡単な説明

[0058] [図1]電解銅箔製造装置の一例を示す図である。

[図2]特定骨格を有する化合物の合成例1で得られた化合物の ^{13}C -NMRスペクトルである。

[図3]特定骨格を有する化合物の合成例1で用いたエポキシ化合物(ナガセ化成工業(株)製デナコールEX-521)の ^{13}C -NMRスペクトルである。

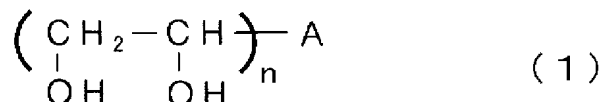
符号の説明

- [0059]
- 1 陰極ドラム
 - 2 アノード
 - 3 間隙
 - 4 生箔

請求の範囲

- [1] 1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で記載される特定骨格を有する化合物を添加剤として含むことを特徴とする銅電解液。

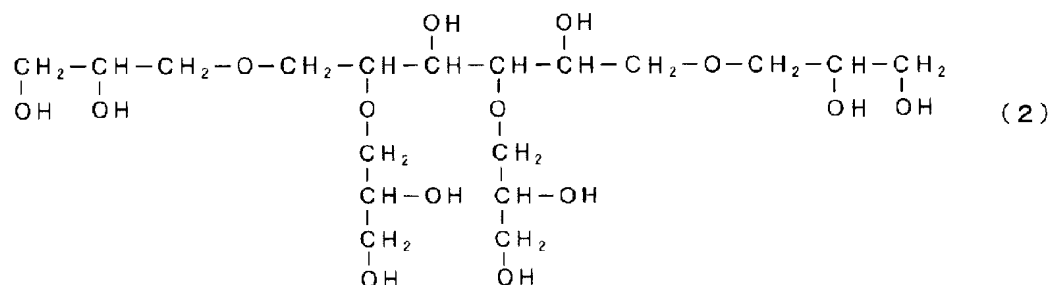
[化1]



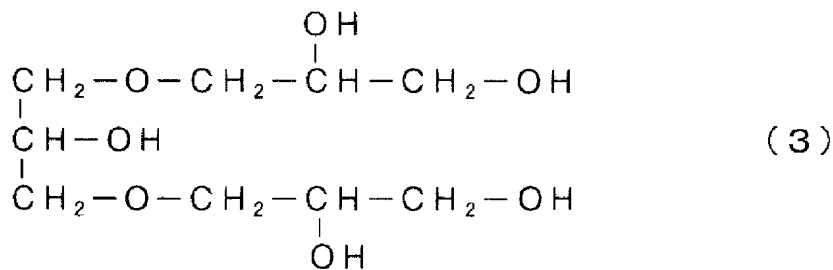
(一般式(1)中、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

- [2] 前記特定骨格を有する化合物のエポキシ化合物残基Aが、線状エーテル結合を有することを特徴とする請求の範囲1記載の銅電解液。
- [3] 前記特定骨格を有する化合物が下記化学式(2)～(9)で表される化合物のいずれかを含有することを特徴とする請求の範囲1又は2記載の銅電解液。

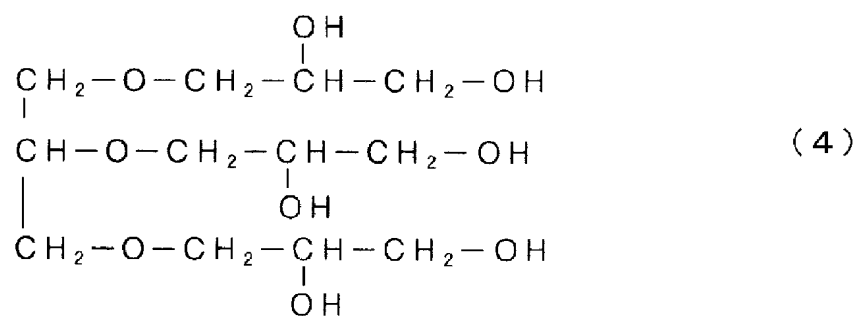
[化2]



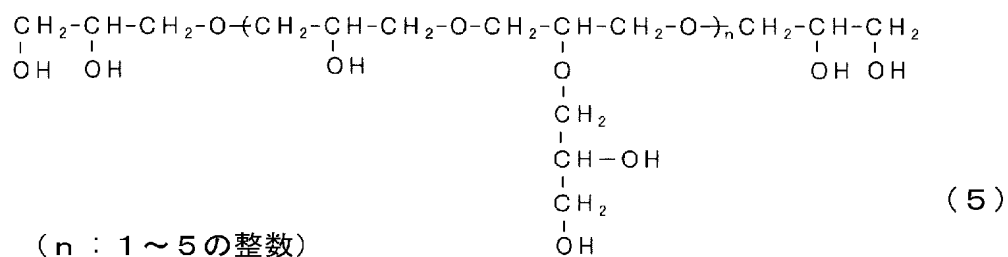
[化3]



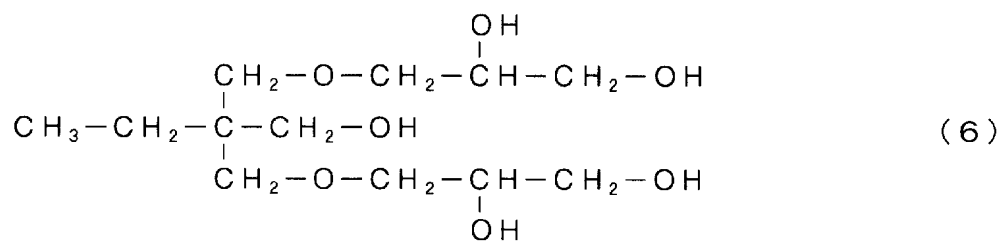
[化4]



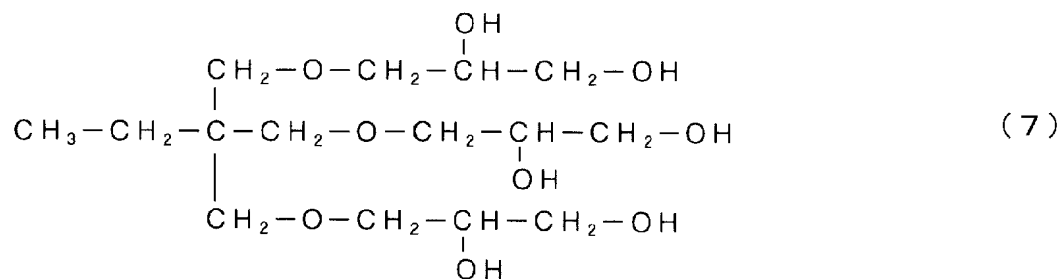
[化5]



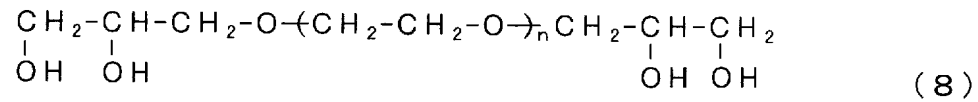
[化6]



[化7]

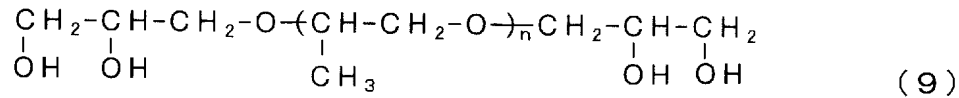


[化8]



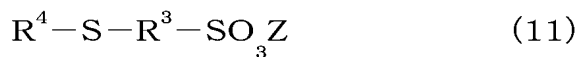
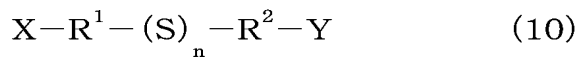
(n : 1 ~ 22 の整数)

[化9]



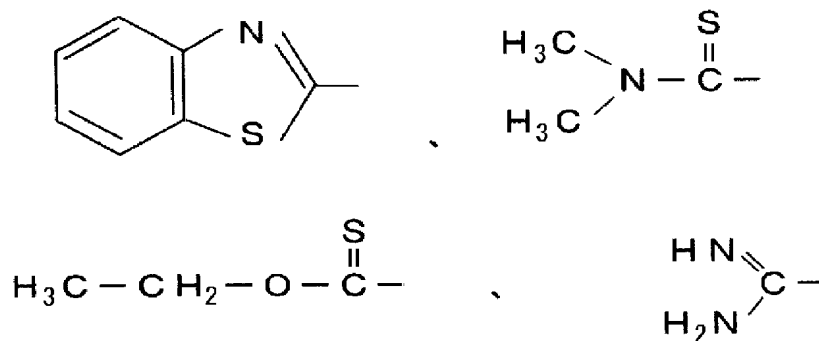
(n : 1 ~ 3 の整数)

- [4] 前記銅電解液が有機硫黄化合物を含有することを特徴とする請求の範囲1~3のいずれか一項に記載の銅電解液。
- [5] 前記有機硫黄化合物が下記一般式(10)又は(11)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲4記載の銅電解液。



(一般式(10)、(11)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数1~8のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、

[化10]

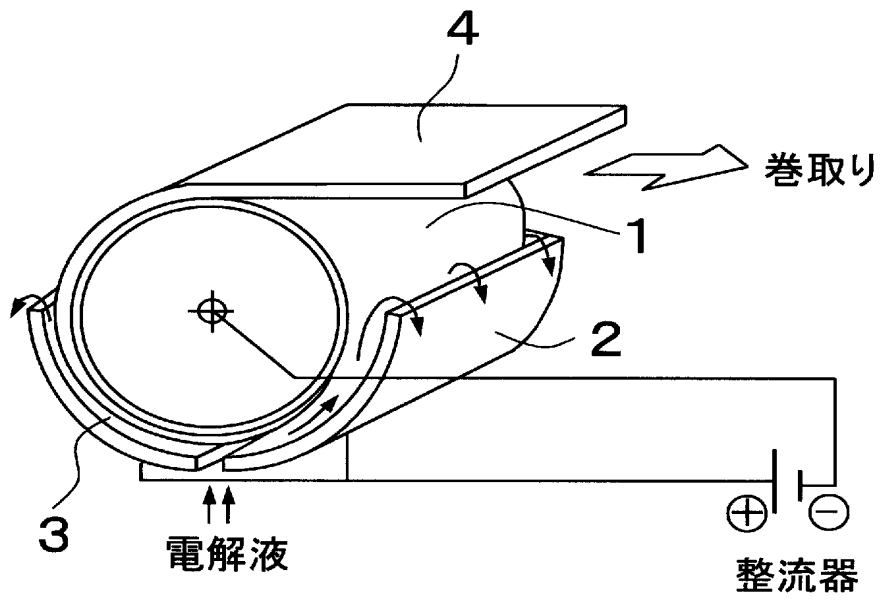


からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、Zは水素、またはアルカ

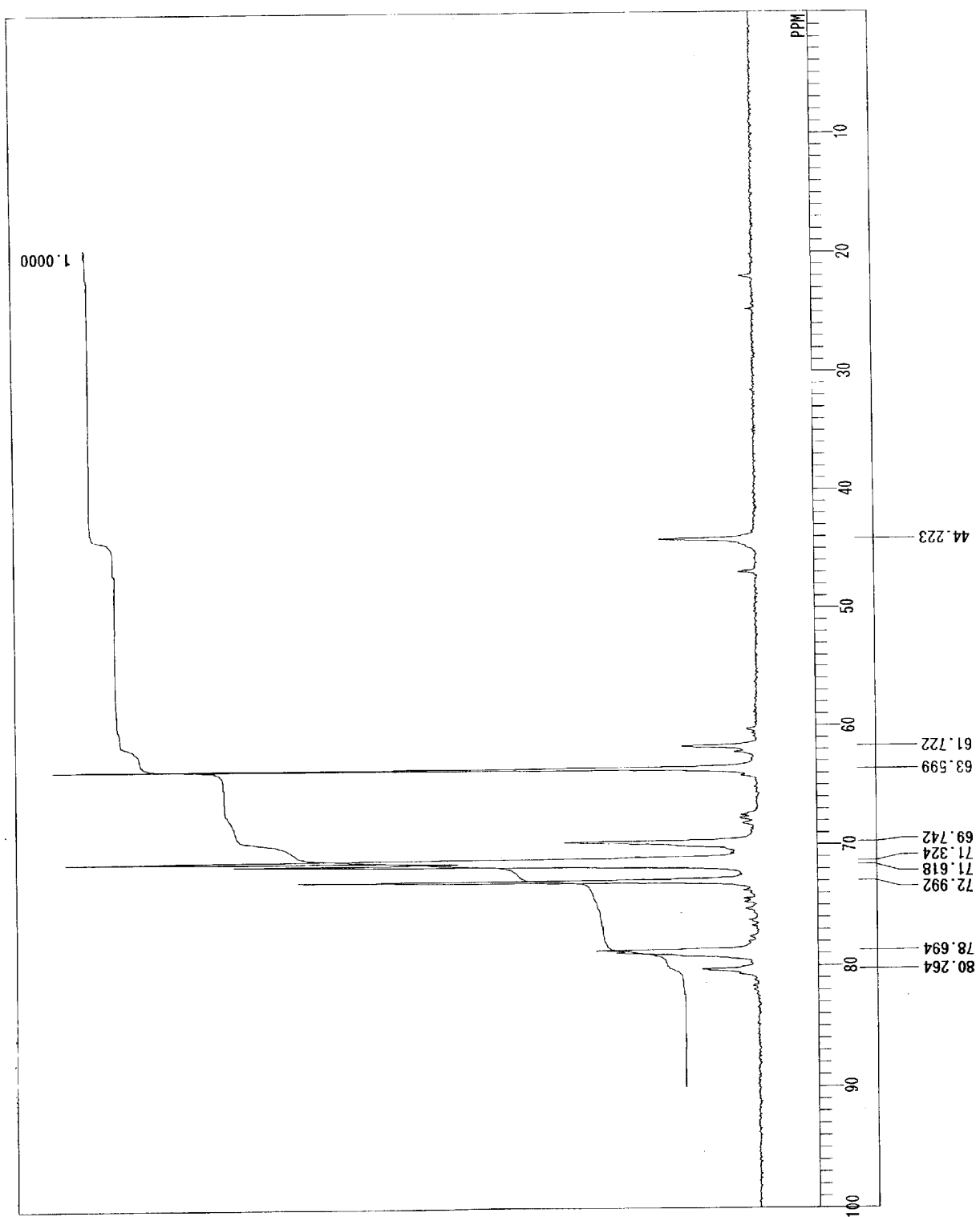
リ金属であり、 n は2または3である。)

- [6] 請求の範囲1～5のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されることを特徴とする電解銅箔。
- [7] 請求の範囲6記載の電解銅箔を用いてなることを特徴とする銅張積層板。
- [8] 請求の範囲1～5のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されことを特徴とするプリント配線板。
- [9] 請求の範囲8記載のプリント配線板が2層フレキシブル基板からなることを特徴とするプリント配線板。

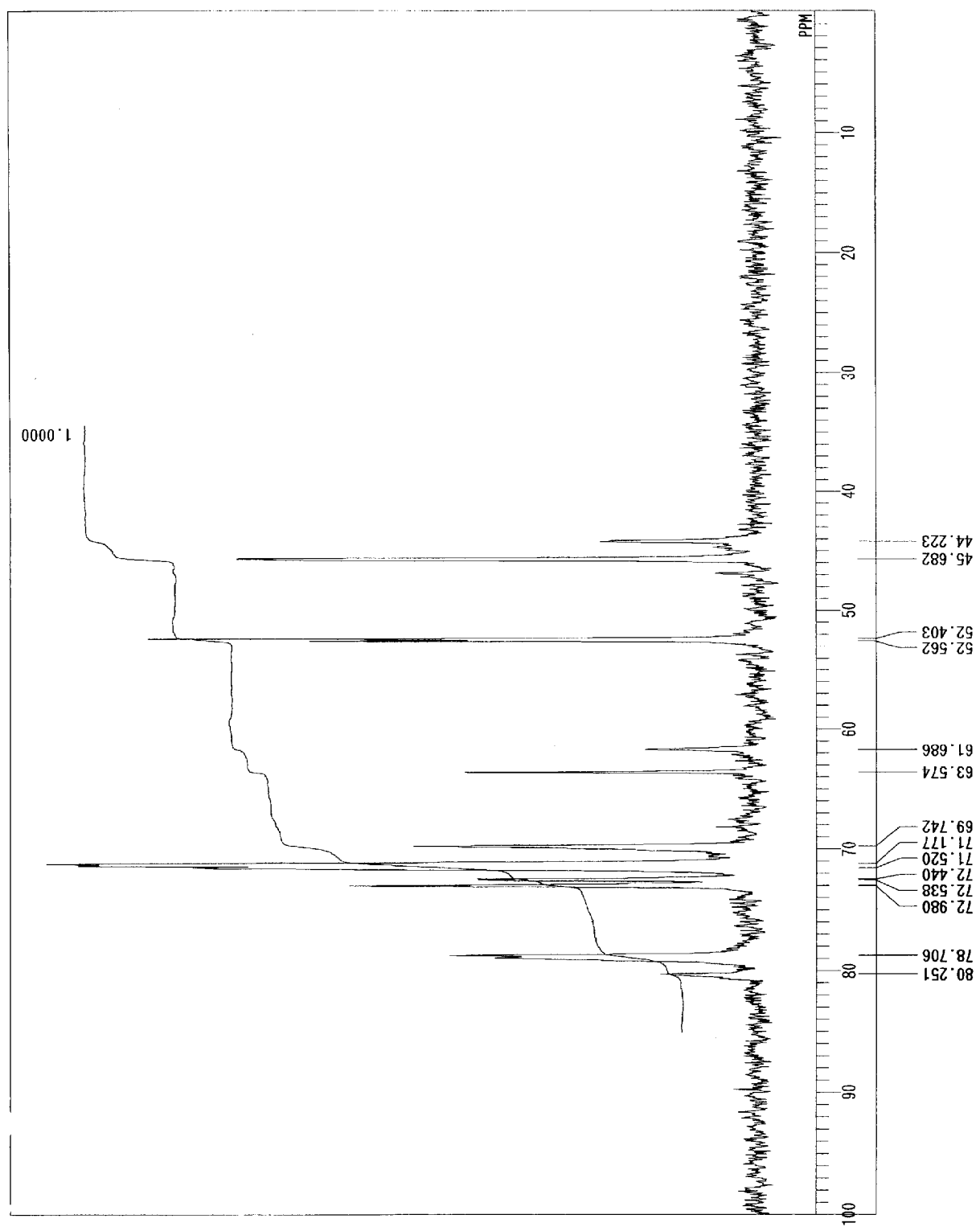
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/38(2006.01), C25D1/04(2006.01), C25D7/00(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D1/00-7/12, H05K1/00-1/02, H05K3/10-3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>A</u>	JP 2004-315945 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Par. Nos. [0001] to [0060] & WO 2004/092452 A1	6-9 <u>1-5</u>
A	JP 2004-107786 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text & WO 2004/009876 A1 & EP 1524335 A1	1-9
A	JP 10-330983 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Full text & US 6231742 B1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2006 (02.03.06)

Date of mailing of the international search report
14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D3/38 (2006.01), C25D1/04 (2006.01), C25D7/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D 1/00-7/12, H05K 1/00-1/02, H05K 3/10- 3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2004-315945 A (三井金属鉱業株式会社) 2004. 11. 11、 段落【0001】～【0060】& WO 2004/092452 A1	6-9 1-5
A	JP 2004-107786 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2004. 04. 08、全文 & WO 2004/009876 A1 & EP 1524335 A1	1-9
A	JP 10-330983 A (福田金属箔粉工業株式会社) 1998. 12. 15、全文 & US 6231742 B1	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2006

国際調査報告の発送日

14.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

4E

3548

電話番号 03-3581-1101 内線 3425